

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$

Представлены результаты исследования структуры и электрических свойств быстрозатвердевших тройных сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8-2,0$). Исследования структуры выполнены с помощью рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. В фольгах сплавов образуется микрокристаллическая структура и текстура (1012). Удельное электросопротивление сплавов монотонно увеличивается с ростом температуры. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс имеют максимумы, положения которых определяются концентрацией олова. Значения коэффициента Пельтье тройных сплавов, содержащих 0,8, 1,2 и 2,0 ат. % олова, превосходят модуль коэффициента Пельтье висмута в интервалах температур 150–255, 170–275 и 195–285 К соответственно, и фольги сплавов могут быть использованы в качестве p -ветви термоэлектрических устройств.

Ключевые слова: висмут; сурьма; удельное электросопротивление; дифференциальная термоэдс; коэффициент Пельтье; быстрозатвердевшие сплавы.

Results of structure and electrical properties investigations of rapidly solidified ternary $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8-2,0$) alloys are presented. Investigations of structure are performed with X-rays analysis and scanning electron microscopy. Microcrystalline structure and texture (1012) are formed in the foils. Specific resistivity of the alloys increases with temperature monotonic. Temperature dependence of differential thermoemf have maximums, positions which depend on tin concentration. Magnitude of Pel'te coefficient of ternary alloys, contained 0,8, 1,2 and 2,0 at. % tin, more then magnitude of bismuth Pel'te coefficient in intervals 150–255, 170–275 and 195–285 K, and alloy foils may be used as p -branch of thermoelectric equipments.

Key words: bismuth; antimony; specific resistivity; differential thermoemf; Pel'te coefficient; rapidly solidified alloys.

Сплавы на основе системы «висмут – сурьма» относятся к термоэлектрическим материалам [1]. Для изготовления p -ветви термоэлемента предлагается использовать сплавы системы «висмут – сурьма», дополнительно легированные оловом [2], полученные по традиционным технологиям. Однако при малых и средних скоростях охлаждения расплава в процессе кристаллизации происходит формирование ячеистой, или дендритной, структуры, ухудшающей термоэлектрические параметры. Устранение дендритной структуры требует длительного отжига при температурах, близких к температуре плавления сплава [3]. В последние десятилетия активно ведутся исследования по синтезу термоэлектрических материалов методом высокоскоростной кристаллизации [4–7], при которой удается избежать образования дендритной структуры. В связи с этим в работе представлены результаты исследования электрических свойств быстрозатвердевших фольг сплавов $\text{Bi} - 9$ ат. % Sb , дополнительно легированных оловом от 0,8 до 2,0 ат. %.

Тройные сплавы системы $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8-2,0$) получены сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Чистота висмута и сурьмы равна 99,999 9 %, а олова – 99,99 %. Фольги сплавов получены высокоскоростной кристаллизацией тонкого слоя расплава на внутренней полированной поверхности быстровращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения жидкой фазы $\approx 5 \cdot 10^5$ К/с. Микроструктура изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, а текстура – методом обратных полюсных фигур. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [8]. Измерения удельного электросопротивления ρ и дифференциальной термоэдс α проведены в интервале температур 77–300 К, а относительные погрешности их определения равны 8 и 5 % соответственно.

Быстрозатвердевшие фольги сплава $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ имеют микрокристаллическую структуру и содержат дисперсные частицы олова. Их средний размер растет с увеличением концентрации олова, в сплавах не превышает 0,7 мкм [9]. В быстрозатвердевших фольгах наблюдается преимущественная ориентация зерен. Значения полюсных плотностей дифракционных линий твердого раствора висмут –

сурьма слоя, прилегающего к кристаллизатору поверхности A фольги, и слоя ее противоположной поверхности B приведены в таблице.

Полюсные плотности дифракционных линий твердого раствора висмут – сурьма в быстрозатвердевших фольгах сплава $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$

Поверхность фольги	Дифракционные линии							
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$21\bar{3}0$	$21\bar{3}2$	0009
A	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	2,9	0,8	0,8	2,1	0,4	0,3	0,3	0,4
C	1,7	1,5	1,3	0,5	1,0	0,7	0,5	0,8

Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия $10\bar{1}2$, что свидетельствует о формировании текстуры ($10\bar{1}2$). При перемещении фронта кристаллизации от поверхности A к поверхности B текстура ослабевает. Установлено, что центры кристаллизации [6, 11], у которых межфазная граница «кристалл – жидкость» совпадает с плоскостями $(0\bar{1}12)$, $(1\bar{0}12)$ и $(1\bar{1}02)$, растут с наибольшей скоростью в направлении, противоположном тепловому потоку. В таблице также приведено распределение полюсных плотностей дифракционных линий для поперечного сечения фольг (C). По отношению к данной плоскости сечения фольги текстура ($10\bar{1}2$) слабо выражена.

Температурные зависимости удельного электросопротивления и дифференциальной термоэдс быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8$, $x = 1,2$ и $x = 2,0$) приведены на рис. 1 и 2 соответственно. С увеличением температуры удельное электросопротивление в интервале температур 77–300 К монотонно увеличивается: сначала по линейному закону, но при температурах, близких к комнатной, наблюдается отклонение от линейности. Зависимость $\alpha(T)$ для исследуемых сплавов характеризуется максимумом, положение которого определяется концентрацией олова. Положительный знак дифференциальной термоэдс вызван тем, что процессы переноса в исследуемых сплавах определяются дырками. Наличие максимума в зависимостях $\alpha(T)$ и отклонение от линейности в зависимостях $\rho(T)$ обусловлены появлением электронов в зоне проводимости вследствие их теплового возбуждения из валентной зоны [10, 12]. Следует отметить, что максимальные значения дифференциальной термоэдс исследуемых тройных сплавов превосходят модуль дифференциальной термоэдс чистого висмута.

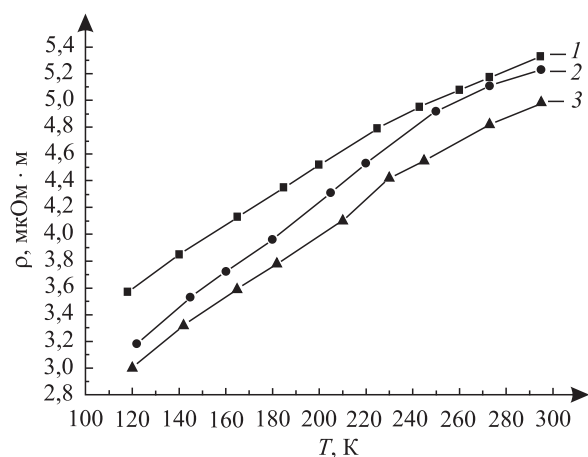


Рис. 1. Температурные зависимости $\rho(T)$ быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8$ (1); $x = 1,2$ (2); $x = 2,0$ (3))

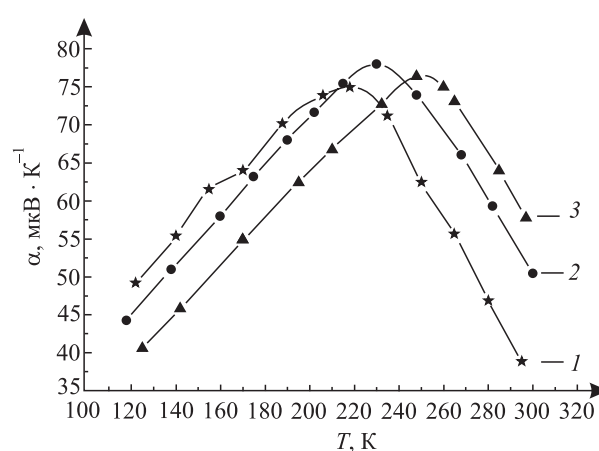


Рис. 2. Температурные зависимости $\alpha(T)$ быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8$ (1); $x = 1,2$ (2); $x = 2,0$ (3))

Проведены расчеты коэффициента Пельтье (Π) быстрозатвердевших фольг исследуемых сплавов; графики температурных зависимостей $\Pi(T)$ представлены на рис. 3. Зависимости $\Pi(T)$ характеризуются максимумом, появление которого связано с тепловым возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости. Коэффициент Пельтье быстрозатвердевших тройных сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$, содержащих 0,8, 1,2 и 2,0 ат. % олова, превосходит модуль коэффициента Пельтье висмута в интервале температур 150–255, 170–275 и 195–285 К соответственно. Полученные данные указывают на возможность использования быстрозатвердевших фольг тройных сплавов системы $\text{Bi} - \text{Sb} - \text{Sn}$ для изготовления p -ветви многокаскадных термоэлектрических устройств, работающих на эффекте Пельтье, в области температур ниже комнатной.

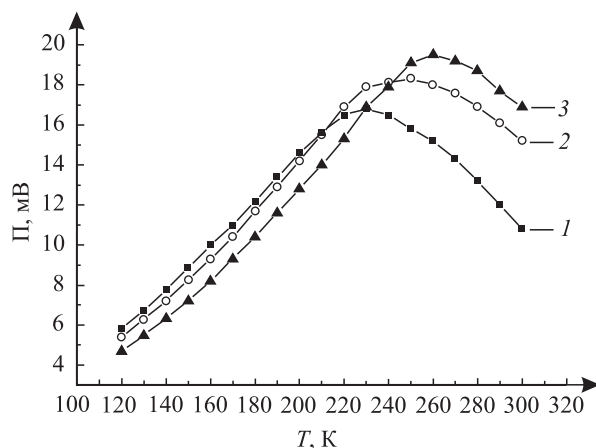


Рис. 3. Температурные зависимости $P(T)$ быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,8$ (1); $x = 1,2$ (2); $x = 2,0$ (3))

Осуществлены расчеты термоэлектрического коэффициента мощности $Y = \alpha^2/\rho$ быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$. Температурные зависимости $Y(T)$ имеют максимумы. Максимальные значения Y , равные $\approx 0,12 \text{ мА} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, для фольг исследуемых сплавов, содержащих 0,8, 1,2 и 2,0 ат. % Sn, достигаются при температурах 210, 230 и 235 К соответственно.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги тройных сплавов $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$, содержащих 0,8, 1,2 и 2,0 ат. % олова, имеют микрокристаллическую структуру и текстуру ($10\bar{1}2$). Электрофизические свойства сплавов определяются преимущественно дырками. Фольги характеризуются высоким положительным значением коэффициента Пельтье и могут быть использованы для изготовления термоэлектрических устройств, функционирующих в области температур ниже комнатной.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13Млд-007).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания. М., 1968.
2. Hor Y. S., Cava R. J. Thermoelectric properties of Sn-doped Bi – Sb // J. of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 479, № 1/2. P. 368–371.
3. Шепелевич В. Г. Влияние гомогенизации на кинетические свойства сплавов системы Bi – Sb // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. С. 378–380.
4. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V. G., Tedenac J. C. Microstructural characterization of ultrarapid quenched bismuth and antimony tellurides // J. of Crystal Growth. 2001. Vol. 222, № 4. P. 773–778.
5. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V. G., Tedenac J. C. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 material obtained by the ultrarapid quenching process route // J. of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 299, № 1/2. P. 254–257.
6. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V. G., Tedenac J. C. Electrical properties $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ materials obtained by ultrarapid quenching // J. of Alloys and Compounds. 2001. Vol. 327, № 1/2. P. 1–4.
7. Шепелевич В. Г. Исследование структуры и электрических свойств быстрозакаленных фольг антимида кадмия // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 35, № 2. С. 1397–1399.
8. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М., 1977.
9. Гусакова С. В., Николаева А. А., Прокошин В. И., Шепелевич В. Г., Ярмолович В. А. Микроструктура и механические свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы $(\text{Bi}_{91} - \text{Sb}_9)_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 2,4$) // Вестн. Фонда фундаментальных исследований. 2014. № 1. С. 97–103.
10. Иванов Г. А., Попов А. М., Чистяков Б. И. Электрические свойства двойных сплавов Bi в широком температурном интервале // Физика металлов и металловедение. 1963. Т. 16, № 2. С. 184–192.
11. Шепелевич В. Г. Текстура быстрозакаленных фольг висмута, сурьмы и их сплавов // Кристаллография. 1991. Т. 36, № 1. С. 238–239.
12. Леонов В. В., Попков А. Г. Влияние легирования на электрофизические свойства сплавов Bi – Sb // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1981. № 3. С. 168–170.

Поступила в редакцию 04.07.2014.

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела.